



Office de la Propriété
Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2352626 A1 2003/01/12

(21) 2 352 626

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2001/07/12

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2003/01/12

(51) Cl.Int.⁷/Int.Cl.⁷ H01M 8/06, B01D 53/84

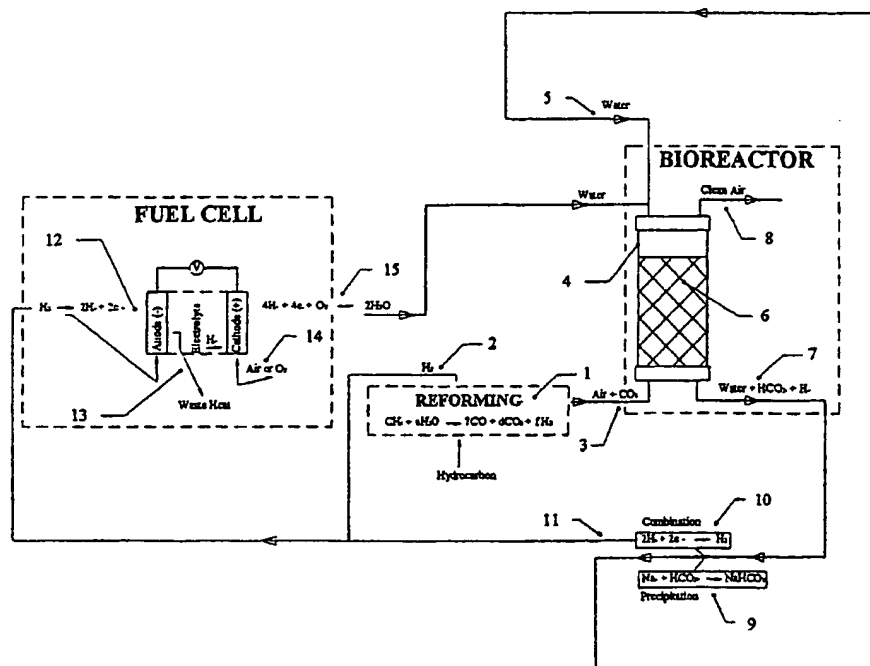
(71) Demandeur/Applicant:
CO2 SOLUTION INC., CA

(72) Inventeurs/Inventors:
DUTIL, FREDERIC, CA;
RUEL, JEAN, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COUPLAGE D'UNE PILE A HYDROGENE A UN BIOREACTEUR ENZYMATIQUE DE TRANSFORMATION ET SEQUESTRATION DU CO₂

(54) Title: COUPLING FOR LINKING A HYDROGEN FUEL CELL TO AN ENZYME BIOREACTOR FOR PROCESSING AND SEQUESTERING CO₂



COUPLAGE D'UNE PILE À HYDROGÈNE À UN BIORÉACTEUR ENZYMATIQUE DE TRANSFORMATION ET SÉQUESTRATION DU CO₂

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention relève de façon générale au domaine des piles à hydrogène combiné au domaine de la transformation du CO₂ et au domaine de la production d'hydrogène. Plus particulièrement, l'invention a trait au couplage d'un système de pile à hydrogène à un système enzymatique de transformation et de séquestration du CO₂.

10

ART ANTÉRIEUR

La pile à hydrogène est une alternative de remplacement intéressante au moteur à combustion pour la production d'électricité étant donnée sa haute efficacité et sa plus faible émission de substances polluantes. Ces piles à hydrogène sont constituées principalement de deux électrodes, une anode et une cathode, séparées
15 par un électrolyte (voir figure 1). À l'anode, l'hydrogène gazeux libère un électron et un ion chargé positivement. Les électrons transitent par un circuit externe produisant un courant électrique alors que les ions diffusent à travers l'électrolyte. À la cathode, les électrons se combinent avec les ions hydrogène et oxygène pour former de l'eau et de la chaleur. Un catalyseur est utilisé pour accélérer cette réaction.

20

Les piles à hydrogène peuvent être classifiées selon leur température d'opération et le type d'électrolyte utilisé. Il existe cinq catégories de pile groupées en fonction de l'électrolyte employé : acide phosphorique; carbonate en fusion; oxyde solide; membrane d'échange de protons; alcalin. La pile à l'acide
25 phosphorique est la plus mature des cinq technologies et est disponible commercialement. Les piles fonctionnant avec du carbonate en fusion et celles à l'oxyde solide sont semblables car elles fonctionnent à de très hautes températures.

Les piles à membrane d'échange de protons aussi appelées membrane à électrolyte de polymère sont généralement considérées pour les applications dites mobiles. Finalement, les piles à électrolyte alcalin sont utilisées dans les navettes spatiales et sont caractérisées par leur haute efficacité et un coût élevé de production.

5

L'hydrogène liquide doit être entreposé à des températures extrêmement basses ou à des pressions extrêmement élevées. Les coûts prohibitifs de cette approche d'entreposage favorisent l'utilisation d'une technologie de production de l'hydrogène au rythme de sa consommation. Au lieu de transporter ou d'entreposer de l'hydrogène, un carburant liquide contenant de l'hydrogène est utilisé. Par exemple, le méthanol, liquide à la température de la pièce, est pourvu d'une grande quantité d'hydrogène qui peut être extrait grâce à un procédé chimique. Un procédé utilisé pour convertir les hydrocarbures en hydrogène et en dioxyde de carbone est le reformage interne ou externe. L'oxydation partielle et le reformage autothermique sont d'autres procédés physico-chimiques permettant la séparation de l'hydrogène de l'hydrocarbure. La combinaison du système de reformage à la pile à hydrogène pour la production d'électricité occasionne moins de pollution qu'un moteur à combustion. Cependant, ce système combiné produit quand même du CO₂, le principal gaz à effet de serre.

20

Les préoccupations à propos des changements climatiques contribuent aux pressions grandissantes pour la réduction d'émission des gaz à effet de serre. Le besoin d'une décarbonatation des hydrocarbures, lors du reformage, a donc été soulevé. Une technologie de séquestration permanente du carbone avant son largage à l'environnement est donc nécessaire.

25

SOMMAIRE DE L'INVENTION

Un des objets de l'invention est de proposer une solution simple d'une part, au problème d'approvisionnement en hydrogène utilisé dans les piles à hydrogène et d'autre part, au problème d'émission de CO₂ dans l'environnement.

- 5 Plus particulièrement la présente invention vise le couplage d'une pile à hydrogène à un procédé enzymatique de transformation et de séquestration du CO₂.

Le procédé combiné constitue un système de production d'énergie électrique, basé sur l'utilisation d'hydrocarbures, à émission nulle c'est à dire sans impacts environnementaux. Le couplage peut se faire à différents niveaux.

- 10 Dans un mode de réalisation préféré, le CO₂ issu du processus de reformage d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène est séquestré par un système enzymatique afin d'éviter la libération de gaz à effet de serre. De plus, les ions hydrogène, résultant du procédé enzymatique, sont combinés et récupérés pour alimenter la pile à hydrogène. Finalement, l'eau, sous produit de la réaction
- 15 d'oxydation de la pile à hydrogène, est utilisée dans le système enzymatique.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les caractéristiques de la présente invention seront mieux comprises à la lecture non limitative de la description qui suit d'un mode de réalisation préféré de l'invention, faite en se référant au dessin annexé décrit ci-après et dans lequel :

- 20 La figure 1 présente le schéma de procédé de couplage du système enzymatique à une pile à hydrogène. Ce couplage est présenté en boucle fermée.

DESCRIPTION D'UN MODE DE RÉALISATION PRÉFÉRÉ

- L'hydrocarbure alimente un réformateur (1) pour produire de l'hydrogène (2) et du
- 25 gaz carbonique (CO₂) (3). Le CO₂ est acheminé au système enzymatique (4) où les

contacts gaz / liquide (5) / unité enzymatique (6) sont favorisés. À la sortie du système enzymatique, deux phases sont retrouvées soit un liquide (7) contenant de l'eau et des ions bicarbonate et hydrogène et une gazeuse (8) contenant un air débarrassé du CO_2 .

- 5 Les ions bicarbonate et hydrogène seront retirés de la phase liquide par des procédés de précipitation (9) et de combinaison (10) respectivement. L'hydrogène, produit par le procédé de combinaison (11), sera incorporé à l'hydrogène produit par le réformateur (2). Cet hydrogène (12) alimentera la pile à hydrogène (13).

- 10 Dans la pile à hydrogène, l'hydrogène gazeux, en s'oxydant avec l'oxygène (14), produira de l'électricité, de la chaleur et de l'eau (15). Cette eau sera combinée avec l'eau d'alimentation du système enzymatique (5).

Le système de pile à hydrogène et le système de reformage

- 15 Pour l'implantation de la pile à hydrogène dans la vie courante, deux défis technologiques sont à relever. Le premier a trait à la pile proprement dite et le deuxième concerne l'entreposage et le transport de l'hydrogène. Jusqu'à maintenant, le développement de la pile à hydrogène a fait des pas de géant mais l'évolution des techniques d'entreposage tire de l'arrière. Ce retard technologique pourrait être un facteur déterminant dans la mise en marché de la pile à l'hydrogène.

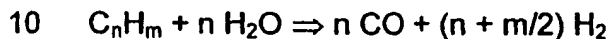
- 20 L'hydrogène est un élément très répandu dans la nature, mais très rarement sous la forme utilisable d'un gaz moléculaire libre. L'hydrogène ne peut donc pas être considéré comme une source, mais comme un vecteur d'énergie.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour produire l'hydrogène. Parmi celles-ci, l'électrolyse à partir d'énergie solaire ou éolienne est une technique qui fonctionne.

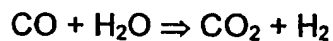
- 25 Une autre méthode consiste à produire de l'hydrogène à partir de combustible fossile. Seule cette dernière est présentement rentable. Ce procédé, lorsque couplée directement avec la pile à hydrogène, élimine le problème d'entreposage du gaz car il est utilisé à mesure qu'il est produit.

À partir d'hydrocarbures (pétrole brut ou raffiné, gaz naturel ou charbon gazéifié), un reformage à la vapeur permet d'obtenir un mélange riche en hydrogène, qu'il faut ensuite traiter pour séparer le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone qui nuisent au bon fonctionnement de certaines piles. Cette technologie est disponible et mature.

Le reformage à la vapeur du gaz naturel a trait à une conversion endothermique catalysée d'hydrocarbures légers (du méthane jusqu'à la gazoline) à l'aide de vapeur d'eau. Le procédé industriel se déroule normalement à 850 °C à une pression d'environ 2,5 MPa selon l'équation :

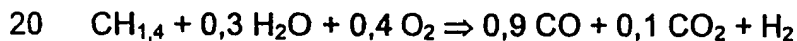


La conversion exothermique catalysée (shift reaction) du sous produit monoxyde de carbone produit de l'hydrogène pur selon :



À l'aide d'absorption ou de membranes de séparation, le CO₂ est retiré du mélange de gaz. L'hydrogène est traité une seconde fois pour enlever d'autres composés indésirables.

L'oxydation partielle d'hydrocarbures lourds concerne la conversion exothermique ou autothermique d'hydrocarbures lourds en présence d'oxygène et de vapeur d'eau. La réaction suivante décrit le phénomène :



L'oxydation partielle du charbon, à part de la préparation initiale du charbon, suit le même processus que celui utilisé pour la gazification des hydrocarbures lourds. Le CO₂ fait aussi parti des sous-produits.

Le dioxyde de carbone provenant de l'unité de reformage peut être récolté pour être transformé par le système enzymatique (voir figure1). Il sera converti en bicarbonate

pour être séquestré dans un composé solide, inerte et sans danger pour l'environnement. Le système de pile à hydrogène ne produira plus d'émissions polluantes, plus de gaz à effet de serre.

5 L'eau pure produite par la réaction d'oxydation de l'hydrogène peut servir à humidifier les gaz en amont de la pile et peut être utilisée dans l'unité de reformage.

La pile produit, cependant, plus d'eau qu'elle n'en consomme. Cette eau peut servir à alimenter le système enzymatique qui fonctionne en phase aqueuse. Ce couplage permettra d'utiliser à 100 % les sous-produits de la pile à hydrogène en plus de diminuer les apports en matière première neuve du système enzymatique.

10 Le système enzymatique

15 Le CO₂, considéré comme le gaz qui contribue le plus à l'effet de serre, est produit par la respiration des êtres vivants, par la combustion de carburants et par certaines réactions chimiques comme le reformage de combustibles fossiles. Le CO₂ de ces deux dernières sources peut être traité par un système enzymatique commercial breveté.

20 Le système enzymatique est un procédé permettant la transformation du CO₂ gazeux en ions bicarbonate et hydrogène et est décrit dans le brevet international PTC/CA 9800541. La réaction de transformation, normalement lente à l'état naturel, est catalysée par un enzyme immobilisé ou libre dans un réacteur spécialement conçu. Le procédé enzymatique catalyse l'hydratation du dioxyde de carbone dissous. Une réaction d'équilibre d'ionisation subséquente produit les ions bicarbonate et hydrogène. Les équations suivantes décrivent les processus en cause.

25 **Équation 1 Hydratation :** $\text{CO}_2 \text{ dissous} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

Équation 2 Ionisation : $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$

Les ions bicarbonates sont précipités et séquestrés, entre autres, avec des ions calcium, baryum, magnésium et sodium sous forme de sels de carbonate ou de

bicarbonate. Les ions en solution peuvent, aussi, être utilisés pour d'autres procédés chimiques ou biologiques.

- Les ions H^+ , issus de ce procédé, seront combinés en H_2 . Pour ce faire, un procédé intermédiaire de combinaison des ions hydrogène est nécessaire. Pour que la
- 5 réaction de combinaison soit possible, des donneurs d'électrons sont utilisés. Ces donneurs sont des métaux tels que le zinc, le magnésium, le cuivre, l'aluminium, le fer, l'étain ou tout autre métal donneur d'électrons. L'hydrogène obtenu sera dirigé à la pile à hydrogène qui sera utilisé comme carburant. L'équation suivante décrit le processus de combinaison :

10 **Équation 3 Combinaison : $2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$**

La combinaison du système enzymatique vers le système de pile à hydrogène permettra de récupérer les ions hydrogène en l'utilisant comme vecteur énergétique. Ce processus aura pour conséquence de diminuer l'apport en matière première neuve de la pile à hydrogène.

15 **Exemple 1**

Dans le procédé enzymatique, selon l'Équation 1 et l'Équation 2, une mole d'ion hydrogène (ou une demi-mole d'hydrogène) est produite pour chaque mole de CO_2 dissous retirée. En terme massique, 22,7 kg d'hydrogène sont produits pour chaque tonne de CO_2 retirée. Les calculs sont présentés ici.

20 $1 \text{ kmole } CO_2 = 44 \text{ kg } CO_2$

$\frac{1}{2} \text{ kmole } H_2 = 1 \text{ kg } H_2$

$1 \text{ kg } H_2 / 44 \text{ kg } CO_2 = 0,0227 \text{ kg } H_2 \text{ produit/kg } CO_2 \text{ ou } 22,7 \text{ kg } H_2 \text{ produit/tonne } CO_2$

Cet hydrogène est utilisé dans une pile à hydrogène pour en faire de l'électricité. L'énergie théorique maximale¹ de l'hydrogène sous forme liquide, en assumant une oxydation complète, est de 33 kWh par kg H₂. Théoriquement, la production de 22,7 kg d'hydrogène pourrait entraîner la formation de 749,1 kWh d'énergie électrique.

Pour la plupart des utilisations, le courant continu retrouvé doit être transformé en courant alternatif. Présentement, les piles à hydrogène ont une efficacité de 45 % avant transformateur et 40 % après transformateur ce qui donne 14,85 kWh par kg H₂ avant transformateur et 13,2 kWh par kg H₂ après transformateur.

10 L'énergie électrique réellement produite, après transformation en courant alternatif, équivaut à 300 kWh/tonne CO₂ retiré. Les calculs sont présentés ici.

$$0,0227 \text{ (kg H}_2\text{/kg CO}_2\text{)} \times 13,2 \text{ (kWh/kg H}_2\text{)} \times 1000 \text{ (kg CO}_2\text{/tonne CO}_2\text{)} = 300 \text{ kWh/tonne CO}_2 \text{ retiré}$$

Une partie des pertes d'énergie est constituée de chaleur récupérable. La récupération de l'énergie thermique est possible surtout pour les utilisations domestique ou industrielle. Le procédé de pile à hydrogène atteint une efficacité globale de 85 % lorsqu'une récupération thermique a lieu². Cette récupération de chaleur équivaldrait à :

[efficacité globale] - [énergie électrique] = énergie thermique récupérable

20 $[33 \text{ kWh/kg H}_2 \times 85 \%] - [13,2 \text{ kWh/kg H}_2] = 14,85 \text{ kWh/kg H}_2$

Pour une tonne de CO₂ enlevée,

$$0,0227 \text{ kg H}_2\text{/kg CO}_2 \times 14,85 \text{ kWh/kg H}_2 \times 1000 \text{ kg CO}_2\text{/tonne CO}_2 = 337 \text{ kWh/tonne CO}_2 \text{ retiré}$$

¹ Christopher K. Dryer, Replacing the Battery in Portable Electronics, Dans : Scientific American, July 1999, p. 88-93.

² <http://216.51.18.233/fctypes.html>

La production énergétique totale étant composée de l'électricité et de la chaleur récupérée, et est évaluée à 636,7 kWh par tonne de CO₂ retirée.

La production d'un kilowattheure à partir de combustible fossile³ occasionne 154 g C ou 565 g CO₂. La production d'électricité à partir d'hydrogène et d'une pile à hydrogène n'occasionne aucune émission de CO₂. Le procédé enzymatique combiné à une pile, en plus d'éliminer le CO₂ à sa source, contribue donc à diminuer la production d'autre CO₂ par la production énergétique propre.

Le Tableau 1 présente la production énergétique et l'élimination du CO₂ d'un procédé enzymatique couplé à une pile à hydrogène. De plus, il présente la quantité de CO₂ non émis due à l'utilisation d'énergie propre. Les résultats démontrent que l'élimination d'une tonne de CO₂ par le procédé enzymatique élimine en fait 1,36 tonnes de CO₂ grâce à la récupération de l'hydrogène.

Tableau 1 : Production énergétique et élimination du CO₂ d'un procédé enzymatique couplé à une pile à hydrogène (base 1 tonne de CO₂ éliminé)

	<i>Production d'énergie (kWh)</i>	<i>Élimination de CO₂ (ou non-émis) (t CO₂)</i>
Procédé enzymatique	-	1
Production d'électricité	300	0,17
Récupération de l'énergie thermique	337	0,19
Total	637	1,36

*Le bilan sur le CO₂ ne tient pas compte d'une production potentielle de CO₂ due au procédé d'élimination du bicarbonate.

Un survol des économies occasionnées par l'utilisation du procédé enzymatique couplé à une pile à hydrogène est présenté au Tableau 2. Pour les calculs, à partir de la base des permis échangeables, le prix d'une tonne de CO₂ enlevé est fixé à

³ <http://www.chem.ruu.nl/nws/www/publica/96143.htm>

25 \$CDN. De plus, le prix de l'électricité est fixé à 0,05 \$ CDN/kWh. Finalement, les calculs ont été réalisés pour une tonne de CO₂ enlevée.

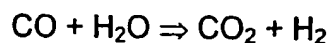
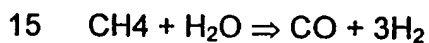
Tableau 2 : Économies réalisées par l'utilisation du procédé enzymatique* couplé à une pile à hydrogène.

<i>Source</i>	<i>Paramètre utilisé</i>	<i>Économie (\$ CDN/t CO₂)</i>
Élimination du CO ₂ par le procédé	1 tonne de CO ₂	25
Non émission du CO ₂ par l'utilisation d'énergie propre	0,36 tonne de CO ₂	9
Production d'énergie	637 kWh	31,9
Total	-	65,9

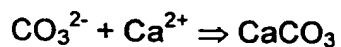
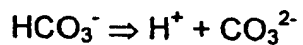
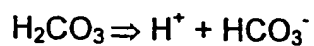
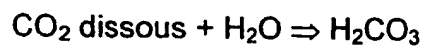
- 5 *Les économies réalisées ne tiennent pas compte des coûts inhérents à l'utilisation du procédé enzymatique et du procédé de récupération des ions.

Exemple 2

- 10 Du méthane est utilisé comme source énergétique primaire pour une pile à hydrogène. Au reformage et selon les équations mentionnées précédemment, une mole de méthane entraîne la formation de 4 moles d'hydrogène et d'une mole de CO₂. Le détail des équations de formation de l'hydrogène est présenté ici.



- La mole de CO₂ est dirigée vers le système enzymatique qui le transformera en 1
20 mole de carbonate de calcium selon les équations suivantes.



- 5 Bien qu'un mode de réalisation préféré de l'invention ait été décrit en détail ci-haut et illustré dans le dessin annexé, l'invention n'est pas limitée à ce seul mode de réalisation et plusieurs changements et modifications peuvent y être effectués par une personne du métier sans sortir du cadre ni de l'esprit de l'invention.

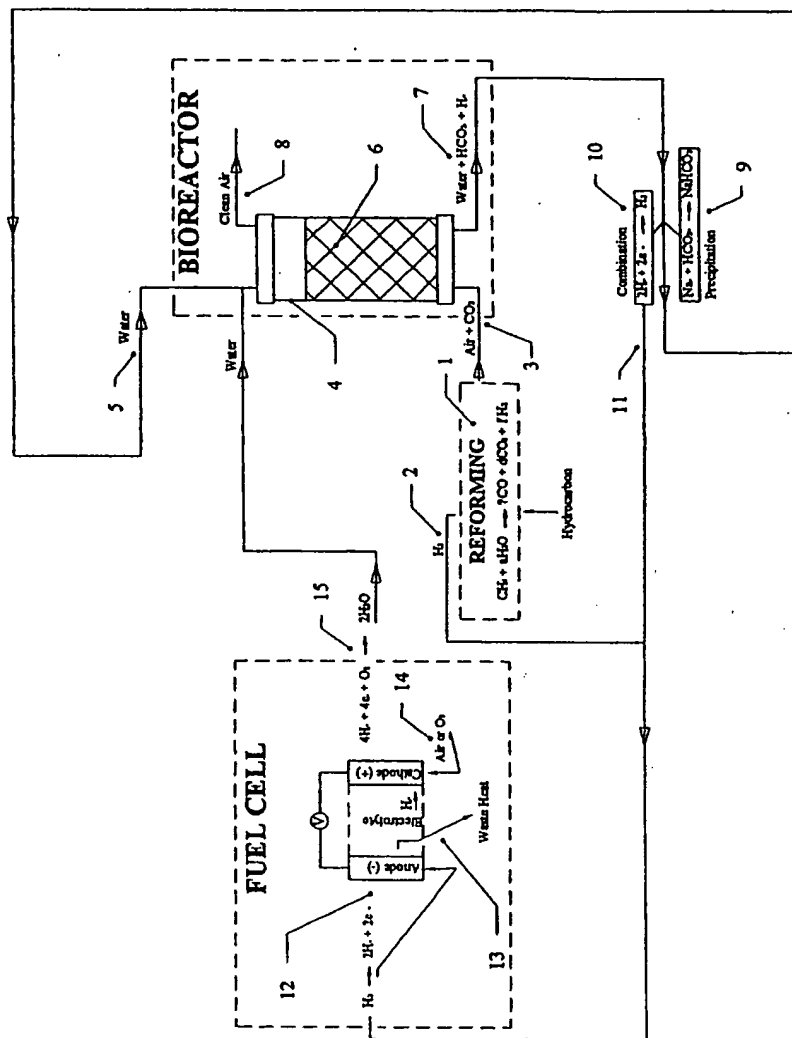


Fig.1